PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38228 C08F 10/02, 4/70 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98) PCT/EP98/00857 (21) Internationales Aktenzeichen: (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98) IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: 197 07 236.4 24. Februar 1997 (24.02.97) DE Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR eintreffen. GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MECKING, Stefan [DE/DE]; Ludwigstrasse 14, D-63067 Offenbach (DE). (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056

(54) Title: CATALYST COMPOSITION

Ludwigshafen (DE).

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst composition containing at least two different polymerization catalysts, of which a) at least one is a polymerization catalyst based on an early transition metal constituent and b) at least one is a polymerization catalyst based on a late transition metal constituent.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS `	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	ĬL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	, China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		·
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Katalysatorzusammensetzung

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Katalysatorzusammensetzung, enthaltend einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente und einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkompo-10 nente.

Die Verwendung von Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocen-Typs für die Polymerisation von unpolaren Olefinen wie Ethylen und Propylen, ist bekannt. Üblicherweise bestehen solche Katalysatoren aus einer frühen Übergangsmetallverbindung, zum Beispiel einer halogenidhaltigen Titan- oder Zirkonverbindung, in Kombination mit einem Überschuß eines Cokatalysators, zum Beispiel einer Aluminium-Verbindung. In jüngerer Zeit ist die Aktivierung von geeigneten Übergangsmetallverbindungen mit stöchiometrischen Mengen eines Cokatalysators, wie einem [Ph₃C]⁺ or [Me₂NPh]⁺ Salz eines nicht-koordinierenden Anions, beschrieben worden.

Die Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen, welche zwei oder 25 mehrere unterschiedliche der Olefinpolymerisations-Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocenen-Typs enthalten ist bekannt. Zum Beispiel kann die Kombination zweier Katalysatoren verwendet werden, von denen der eine ein Polyethylen von unterschiedlicher mittlerer Molmasse erzeugt als der andere, zur Darstellung von Reaktorblends mit breiten Molekulargewichtsverteilungen (WO 95/11264). Die erhaltenen Polymerblends können verbesserte Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften besitzen.

Die Zugabe von Metallkomponenten, unter anderem auch später Über35 gangsmetalle, zu Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis
früher Übergangsmetalle, zur Erhöhung der Aktivität oder Stabilität der letzteren Katalysatoren ist vielfach beschreiben worden
(Herrmann, C.; Streck, R.; Angew. Makromol. Chem. 94 (1981)
91-104).

40

Die Synthese von verzweigten Polymeren aus Ethylen ohne Verwendung eines Comonomers mit bimetallischen Katalysatoren, in welchen ein Katalysator einen Teil des Ethylens oligomerisiert, und der andere die so gebildeten Oligomere mit Ethylen copoly45 merisiert, ist beschrieben worden (Beach, David L.; Kissin, Yury V.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1984), 22, 3027 - 42. Ostoja-Starzewski, K. A.; Witte, J.; Reichert, K. H., Vasiliou,

G. in Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Kaminsky, W.; Sinn, H. (Hrsg.); Springer-Verlag; Heidelberg; 1988; S. 349 - 360). Letztere Literaturstelle beschreibt z. B. die Verwendung eines nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysators in Kombination mit einem chromhaltigen Polymerisationskatalysator.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine Katalysatorzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche sich 10 zur Herstellung von Polyolefin-Blends eignet, welche aus mindestens zwei verschiedenen Polyolefinen besteht.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch eine spezielle Katalysatorzusammensetzung.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkompo-20 nente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator

auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Kataly25 satorzusammensetzung. Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Homopolymerisation von Ethylen durch die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung, wobei besonders bevorzugt ein Blend von Polyethylenen mit voneinander verschiedener Verzweigungsstruktur erhalten wird.

30

Unter einem "frühen Übergangsmetall" werden die Metalle der Gruppen IIIa bis VIIa des Periodensystems der Elemente sowie die Metalle der Gruppe der Lanthanoiden verstanden, unter einem "späten Übergangsmetall" werden die Metalle der Gruppen VIIIa und IB des

- 35 Periodensystems der Elemente verstanden. Die Formulierungen "Oligomerisierung" und "Oligomer" beziehen sich auf Produkte oder Produktgemische, welche sich im Zahlenmittel (M_n) aus weniger als 400 Monomereinheiten zusammensetzen. Die Formulierungen "Polymerisation" und "Polymer" bzw. "Polyolefin" beziehen sich
- 40 auf Produkte oder Produktgemische, welche sich im Zahlenmittel (M_n) aus mehr als 400, vorzugsweise mehr als 1000 Monomereinheiten zusammensetzen. Der Begriff "Polymerisationskatalysator" bezeichnet Katalysatoren, welche sich zur Herstellung von Polymeren bzw. Polyolefinen eignen, d. h. zur Herstellung von Produkten oder
- 45 Produktgemischen, welche sich im Zahlenmittel aus mehr als 400 Monomereinheiten, vorzugsweise mehr als 1000 Monomereinheiten zusammensetzen. Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung

enthält a) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente und b) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente, von denen jede zur Bildung eines anderen Polymers bzw. Polyolefins führt. Jede Übergangsmetallkomponente enthält jeweils genau ein Übergangsmetall.

Als Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetalles enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung

10 bevorzugt sogenannte Ziegler-Katalysatorkomponenten (wie z. B. beschrieben in Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.); Römpp Chemie Lexikon; 9. Aufl.; Thieme; 1992; New York; Bd. 6, S. 5128 - 5129) und/oder Metallocen-Katalysatorkomponenten. Besonders bevorzugt sind Metallocen-Katalysatorkomponenten.

15

Bei der Ziegler-Katalysatorkomponente handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung eines Metalls der Gruppe IVa, (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIa (z. B. Chrom oder Molybdän) des Periodensystems der Elemente.

20 Bevorzugt sind Halogenide, Oxide, Oxyhalogenide, Hydroxide oder Alkoxide. Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Ziegler-Katalysatorkomponenten sind: Titantetrachlorid, Zirkontetrachlorid, Hafniumtetrachlorid, Titantrichlorid, Vanadiumtrichlorid, Vanadiumoxychlorid, Chromtrichlorid oder Chromoxid.

25

Als Metallocen-Katalysatorkomponenten werden z. B. Cyclopenta-dienylkomplexe verstanden. Bevorzugt sind Cyclopentadienyl-komplexe von Metallen der Gruppe IIIa und der Gruppe der Lanthanoide (z. B. Lanthan oder Yttrium), sowie Metalle der Gruppe IVa

- 30 (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIa des Periodensystems der Elemente (z. B. Chrom oder Molybdän), besonders bevorzugt sind Cyclopentadienylkomplexe von Titan, Zirkonium oder Hafnium. Die Cyclopentadienylkomplexe können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienyl-
- 35 komplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienyl-komplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z. B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienyl-komplexe wie in EP 632 063 beschrieben, pi-Ligand substituierte
- 40 Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder pi-Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Bevorzugte Metallocen-Katalysatorkomponenten sind unverbrückte oder verbrückte Metallocenverbindungen der Formel I,

10

5

worin

ein Metall derGruppe IIIa, IVa, Va oder VIa des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

 \mathbb{R}^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃3 sind, worin R3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C1-C40-kohlenstoffhaltige Gruppe wie 20 $C_1-C_{20}-Alkyl$, $C_1-C_{10}-Fluoralkyl$, $C_1-C_{10}-Alkoxy$, $C_6-C_{20}-Aryl$, $C_6-C_{10}-Fluoraryl$, $C_6-C_{10}-Aryloxy$, C2-C10-Alkenyl, C7-C40-Arylalkyl, C7-C40-Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^1 sind eine C_1-C_{30} kohlenstoffhaltige Gruppe wie C1-C25-Alkyl, z. B. Methyl, 25 Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, $C_2-C_{25}-Alkenyl$, $C_3-C_{15}-Alkylalkenyl$, $C_6-C_{24}-Aryl$, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges $C_1-C_{25}-Alkyl$, fluorhaltiges $C_6-C_{24}-Aryl$, fluorhaltiges 30 C7-C30-Arylalkyl, fluorhaltiges C7 C30-Alkylaryl oder C1-C12-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C4-C24-Ringsystem bilden, welches seinerseits substi-35 tuiert sein kann,

gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,

Y entweder

40

45

a) ein Element der V. (z. B. Stickstoff oder Phosphor) oder VI. (z.B. Sauerstoff oder Schwefel) Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, welches einen oder zwei C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffsubstituenten wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl trägt, oder



b)

5

ist, worin-

 \mathbb{R}^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR33 sind, worin R3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige 10 Gruppe wie $C_1-C_{20}-Alkyl$, $C_1-C_{10}-Fluoralkyl$, $C_1-C_{10}-Alkoxy$, $C_6-C_{14}-Aryl$, $C_6-C_{10}-Fluoraryl$, $C_6-C_{10}-Aryloxy$, $C_2-C_{10}-Alkenyl$, $C_7-C_{40}-Arylalkyl$, $C_7-C_{40}-Alkylaryl$ oder $C_8-C_{40}-Arylalkenyl$ sind, oder R^2 sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie 15 C1-C25-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C2-C25-Alkenyl, C3-C15-Alkylalkenyl, C₆ C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C7-C30-Arylalkyl, C7-C30-Alkylaryl, fluorhaltiges C1-C25-Alkyl, fluorhaltiges 20 C6-C24-Aryl, fluorhaltiges C7-C30-Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 C_{30} -Alkylaryl oder C_1 C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R2 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C4-C24-Ring-25 system bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₁₀-Alkyl
oder C₆-C₂₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR⁶, SR⁶, OSiR₃⁶,
SiR₃⁶, PR₂⁶ oder NR₂⁶ bedeuten, worin R⁶ ein Halogenatom,
eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte
C₆-C₂₀- Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden 45 Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $(M^2R^4R^5)_x$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, x gleich 1, 2 oder 3 ist, und ${\bf R^4}$ und ${\bf R^5}$ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl,

- 5 C_6-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_1CH_3$ $(CH_3)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R1 und/oder R2 ein mono- oder poly-
- 10 cyclisches Ringsystem bilden.

Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Metallocen-Katalysatorkomponenten sind:

- 15 Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(indenyl)titandichlorid
 - Bis(fluorenyl)titandichlorid
 - Bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
 - Bis (pentamethylcyclopentadienyl) titandichlorid
- 20 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(isobutylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(3-butenylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis (methylcyclopentadienyl) titandichlorid
- 25 Bis(1-,3-di-tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis (phenylcyclopentadienyl) titandichlorid
- 30 Bis(N,N-dimethylaminomethyl-cyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - (Cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl) titandichlorid
 - (Cyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl) titandichlorid
- 35 (Methylcyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl) titandichlorid (Cyclopentadienyl) (1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl) titandichlorid
 - Methylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 - Methylenbis (3-methylcyclopentadienyl) titandichlorid
- 40 Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Methylenbis(indenyl)titandichlorid
 - Methylenbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid

Dimethylsilandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid

- 5 Isopropylidenbis (3-trimethylsilylcyclopentadienyl) titandichlorid Isopropylidenbis (3-methylcyclopentadienyl) titandichlorid Isopropylidenbis (3-n-butylcyclopentadienyl) titandichlorid Isopropylidenbis (3-phenylcyclopentadienyl) titandichlorid Isopropylidenbis (indenyl) titandichlorid
- 10 Isopropylidenbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis (3-methylcyclopentadienyl) titandichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-phenylcyclopentadienyl)titandichlorid
- 15 1,2-Ethandiylbis (indenyl) titandichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis (tetrahydroindenyl) titandichlorid
 - [(Cyclopentadienyldimethylsily1)(phenyl)amido]titandichlorid
 - [(Cyclopentadienyldimethylsily1)(methyl)amido]titandichlorid
 - [(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(tert.-butyl)amido]titandichlorid
- 20 [(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(cyclohexyl)amido]titandichlorid

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Bis (indenyl) zirkoniumdichlorid

Bis (fluorenyl) zirkoniumdichlorid

- 25 Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis(1,3-ditert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis (tetramethylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Bis(isobutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis(3-butenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis (methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - Bis(tert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Bis (n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - Bis (phenylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - Bis (1, 3-dimethylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - (Cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
- 40 (Cyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid (Methylcyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
 - (Cyclopentadienyl) (1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl) zirkonium-dichlorid
- 45 Methylenbis (cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Methylenbis (3-methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Methylenbis (3-n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid

Methylenbis (indenyl) zirkoniumdichlorid
Methylenbis (tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis (cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis (tetramethylcyclopentadienyl) zirkonium-

- 5 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (3-trimethylsilylcyclopentadienyl) zirkonium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (3-methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (3-n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Isopropylidenbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Isopropylidenbis (3-methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Isopropylidenbis (3-n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Isopropylidenbis (3-phenylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Isopropylidenbis (indenyl) zirkoniumdichlorid Isopropylidenbis (tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 1,2-Ethandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Bis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Bis (methylcyclopentadienyl) hafniumdichlorid

- 30 Bis (n-butylcyclopentadienyl) hafniumdichlorid
 Bis (1-,3-dimethylcyclopentadienyl) hafniumdichlorid
 Methylenbis (cyclopentadienyl) hafniumdichlorid
 Methylenbis (3-n-butylcyclopentadienyl) hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (cyclopentadienyl) hafniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
- 40 1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid [(Cyclopentadienyldimethylsilyl) (phenyl)amido]zirkoniumdichlorid [(Cyclopentadienyldimethylsilyl) (methyl)amido]zirkoniumdichlorid [(Cyclopentadienyldimethylsilyl) (tert.-butyl)amido]zirkoniumdichlorid
- 45 [(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(cyclohexyl)amido]zirkonium-dichlorid

1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid

- 1,6-Bis [methylsilylbis (indenyl) zirkoniumdichlorid] hexan
- 1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienylzirkoniumdichlorid]cyclohexan
- 1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienyltitandichlorid]cyclohexan

5

Weitere Beispiele sind die entsprechenden Metallocen-Verbindungen, in welchen einer oder beide der Chlorid-Liganden gegen Bromid, Iodid oder Methyl ausgetauscht sind.

10 Als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung bevorzugt eine Nickel-, Rhodium-, Platin-, Eisen-, Ruthenium-, Kobalt- oder Palladiumverbindung, besonders bevorzugt eine Nickel-, Eisen- oder Palladiumverbindung. Die späte Übergangsmetallverbindung 15 enthält bevorzugt ausschließlich oder in Kombination mit anderen Liganden, solche Liganden welche über zwei oder mehrere Atome chelatisierend an das Metall koordinieren. Bevorzugt handelt es sich bei den beiden koordinierenden Atomen um Stickstoffatome.

Besonders bevorzugt sind Liganden der folgenden Formeln II und 20 III.

Hierin sind R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden $C_1\text{--}C_{40}\text{--}Kohlenwasserstoffreste,}$ in welchen vorzugsweise

- 35 das am Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mit mindestens zwei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist. Bevorzugt sind R^7 und R^8 C_6 - C_{20} -Arylreste, die vorzugsweise in beiden ortho-Stellungen substituiert sind, z. B. mit C_1 - C_{10} -Alkylresten wie Methyl oder Isopropyl. R^9 und R^{10} sind unabhängig voneinander gleich oder
- 40 verschieden ein Wasserstoffatom oder ein C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, oder R^9 und R^{10} bilden zusammen ein Ringsystem, welches sich vorzugsweise von Acenaphtenchinon ableitet.

Besonders bevorzugt sind Nickel- oder Palladiumverbindungen, insbesondere in den Oxidationsstufen null oder zwei und mit den Liganden der Formel III.

5 Außerdem bevorzugt sind Eisen-, Ruthenium-, Cobalt- oder Rhodiumkatalysatoren mit Liganden der Formel II.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung enthält als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls 10 vorzugsweise die in WO96/23010 (auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird) beschriebenen Nickel- oder Palladiumverbindungen, die einen zweizähnig über Stickstoffatome koordinierenden Liganden aufweisen.

15 Es kann die späte Übergangsmetallkomponente bereits den am Metall koordinierenden Liganden enthalten oder sie kann durch Kombination einer geeigneten Übergangsmetallkomponente mit dem freien Liganden oder einem Ligandenderivat "in situ" (d.h. im Polymerisationsreaktor) hergestellt werden.

20

Beispiele für besonders geeignete späte Übergangsmetallkomponente sind im folgenden aufgeführt. Dabei bezieht sich die Bezeichnung An auf Liganden der Formel III, in denen die Reste R⁹ und R¹⁰ ein von Acenaphtenchinon abgeleitetes Ringsystem bilden, welche in 25 der nachfolgenden Formel dargestellt sind:

•

35

30

Die Bezeichnung Me = Methyl, Et = Ethyl und iPr = iso-Propyl.

Die beispielhaften späten Übergangsmetallverbindungen sind:

40

$$[\{(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)\}NiBr_2]$$

$$[\{(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)\}NiBr_2]$$

$$[{(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-iPr_2C_6H_3)}NiBr_2]$$

$$[\{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-Me_2C_6H_3)\}NiBr_2]$$

$$[{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Me_2C_6H_3)}NiBr_2]$$

```
[\{(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)\}PdMe(NC-Me)]+SbF_6^{-i}
      [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\} PdMe(NC-Me)]+SbF<sub>6</sub>-
      [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}PdMe(NC-Me)]+SbF_6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}
      [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}PdMe(NC-Me)]^*BF_4^-
  5 [{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)}]PdMe(NC-Me)]+BF_4
     [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}PdMe(NC-Me)]+BF_4
      [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}Pd(NC-Me)_2]^{2+}(SbF_6^{-1})
     [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}Pd(NC-Me)_2]^{2+}(SbF_6^-)
     [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}Pd(NC-Me)_2]^{2+}(SbF_6^{-})
10 [{(2,6-^{1}Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-^{1}Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Pd(NC-Me)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(BF<sub>4</sub>-)<sub>2</sub>
     [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}Pd(NC-Me)_2]^{2+}(BF_4^-)
      [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}Pd(NC-Me)_2]^{2+}(BF_4^-)_2
     [\{(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)\} NiMe (OEt<sub>2</sub>)]+
15 [B{3,5-(F_3C)_2C_6H_3}_4]^-
     [\{(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6^{-1}Pr_2C_6H_3)\}NiMe(OEt_2)]+
     [B{3,5-(F_3C)_2C_6H_3}_4]^-
     [{(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-iPr_2C_6H_3)}]NiMe(OEt<sub>2</sub>)]+
     [B{3,5-(F_3C)_2C_6H_3}_4]-
20 [{(2,6-^{i}Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-^{i}Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}NiMe(NC-Me)]+SbF<sub>6</sub>-
     [{(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6^{-i}Pr_2C_6H_3)}]NiMe(NC-Me)]+SbF<sub>6</sub>-
     [{(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-iPr_2C_6H_3)}]NiMe(NC-Me)]+SbF_6-iPr_2C_6H_3)
     [2,6-\{(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl] FeBr<sub>2</sub>
     [2,6-\{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl]FeBr<sub>2</sub>
25 [2,6-{(2,6-^{i}Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(Me)}pyridyl]CoBr<sub>2</sub>
     [2,6-\{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl]CoBr<sub>2</sub>
     [2,6-\{(2,6-1Pr_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl] FeBr<sub>3</sub>
     [2,6-{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(Me)}] FeBr<sub>3</sub>
     [2,6-\{(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl]CoBr<sub>3</sub>
30 [2,6-\{(2,6-Me_2C_6H_3)-N=C(Me)\}pyridyl]CoBr<sub>3</sub>
```

Anstelle der aufgeführten Dibromide können auch die entsprechenden Verbindungen, in welchen einer oder beide der Bromid-Liganden durch Chlorid, Iodid oder Methyl ersetzt sind, verwendet werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polymerisationskatalysatorkomponenten auf Basis eines späten Übergangsmetalls sind Umsetzungsprodukte von Nickelverbindungen mit

 $(Me_3Si)N=P\{N(SiMe_3)_2\}=N(SiMe_3)$ oder

40 $(2,4,6-Me_3C_6H_2)$ P=C $(OSiMe_3)-PH(2,4,6-Me_3C_6H_2)$.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung einen oder mehrere Aktivatoren wie Lewis-Säuren.

45 Als lewis-saure Aktivatoren werden bevorzugt Borverbindungen wie Borane oder Aluminiumverbindungen wie Aluminiumalkyle oder Aluminoxane eingesetzt. Beispiele für geeignete Aktivatoren sind

Borane wie Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris (4 fluorophenyl)boran, Tris (3,5 difluorophenyl)boran, Tris (4 fluoromethylphenyl)boran, Tris (pentafluorophenyl)boran, Tris (tolyl)boran, Tris (3,5 dimethylphenyl)boran, Tris (3,5 difluorophenyl)boran,

- 5 Tris(3,4,5 trifluorophenyl)boran oder Dimethylanilinium [(pentafluorophenyl)boran], [H(OEt₂)][B{3,5-(CF₃)₂C₆F₃}₄], Aluminiumalkyle wie Al(C₂H₅)₃, Al(CH₂CH(CH₃)₂)₃, Al(C₃H₇)₃, Al((CH₂)₃CH₃)₃, Al((CH₂)₅CH₃)₃, Al((CH₂)₅CH₃)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al₂(C₂H₅)₃Cl₂ oder AlCl₃, oder Aluminoxane wie Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Buty-
- 10 laluminoxan, Heptylaluminoxan und Methylbutylaluminoxan. Insbesondere bevorzugt werden Aluminoxane eingesetzt.

Der Aktivator kann in beliebigen Mengen bezogen auf die Übergangsmetall-Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysator-

- 15 zusammensetzung eingesetzt werden, bevorzugt wird er in einem Überschuß oder in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Für die Aktivierung der frühen und der späten Übergangsmetall-Komponente der Katalysatorzusammensetzung kann der gleiche Aktivator, oder unterschiedliche Aktivatoren verwendet werden. Bevorzugt wird für
- 20 alle Übergangsmetallkomponenten der gleiche Aktivator verwendet. Die Aktivierung der verschiedenen Übergangsmetallkomponenten kann am gleichen Ort erfolgen, z.B. im Reaktor, oder an unterschiedlichen Orten. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird ein Überschuß des Aktivators mit der frühen Übergangsmetall-Kompo-
- 25 nente gemischt, und diese Mischung zu der bereits mit dem Monomer kontaktierten späten Übergangsmetallkomponente gegeben.

Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls wird bevorzugt ein Aluminoxan eingesetzt.

30

Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetalls wird im Fall einer Ziegler-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminiumalkyl und im Fall einer Metallocen-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminoxan und/oder ein Boran 35 eingesetzt.

Optional enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine oder mehrere Trägerkomponenten. In diesem Fall können sowohl die frühe wie auch die späte Übergangsmetallkomponente geträgert sein, oder es kann nur eine der beiden Komponenten geträgert sein. In einer bevorzugten Ausführungsvariante sind beide Komponenten geträgert, um eine relative räumliche Nähe der verschiedenen Katalysatorzentren sicherzustellen und somit eine gute Durchmischung der unterschiedlichen gebildeten Polymere zu gewährleisten.

Die Trägerkomponente ist bevorzugt ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält das Trägermaterial mindestens ein anorganisches Halogenid wie $MgCl_2$ oder ein anorganisches Oxid wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO, C

- 5 Carbonate wie z. B. Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Sulfate, wie Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, Nitrate wie z. B. KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ sowie Oxide wie Na₂O, K₂O, Li₂O insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid oder es enthält bevorzugt mindestens ein Homo- oder Copolymer, welches vernetzt sein kann, z. B. Polyethylen, Poly-
- 10 propylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol. Auch Polymerblends können verwendet werden.
- 15 Das Trägermaterial kann vorbehandelt sein, z.B. durch Erhitzen bei Temperaturen von 50°C bis 1000°C, z.B. im Inertgasstrom oder im Vakuum bei 0,01 bar bis 0,001 bar, oder durch Mischung oder Umsetzung mit einer chemischen Verbindung. Die chemische Verbindung kann mit Katalysatorgiften wie Aluminium-, Magnesium-,
- 20 Bor- oder Lithiumalkylen reagieren oder zu einer Funktionalisierung der Oberfläche des Trägers führen. Dabei ist es unerheblich, ob das Trägermaterial bereits funktionelle Gruppen trägt oder diese erst nach der Vorbehandlung durch entsprechende Reaktionen auf der Oberfläche eingeführt werden.

25

Die Trägerung kann vorgenommen werden, indem die einzelnen Katalysatorkomponenten in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. So kann z. B. die frühe und die späte Übergangsmetallverbindung auf den optimal vorbehandelten Träger (z. B. aus SiO₂) aufgebracht werden und anschließend mit dem Aktivator versetzt werden, vorzugsweise in Gegenwart von Monomer.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der erfindungs35 gemäßen Katalysatorzusammensetzung. Der Begriff Polymerisation umfaßt eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zur Umsetzung von einem oder mehreren olefinischen Comonomeren wie Ethylen oder

- 40 C₃-C₂₀-a-Olefinen eingesetzt werden. Für den Fall, daß zwei oder mehr Comonomere eingesetzt werden, können die frühe und die späte Übergangsmetallkomponenten für alle eingesetzten Monomeren aktiv sein, jedoch kann auch eine Übergangsmetallkomponente spezifisch nur eines oder mehrere der eingesetzten Monomere umsetzen.
- 45 Beispielsweise können Ethylen und ein a-Olefin, welches vorzugsweise 3 bis 20 C-Atome aufweist, eingesetzt werden. Dabei wird ein Gemisch zweier Copolymere erhalten, oder ein Gemisch eines

Copolymers mit einem Ethylen-Homopolymer. Bevorzugt wird das Copolymer mit dem geringeren a-Olefin-Anteil von der späten Übergangsmetallkomponente gebildet. Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Verfahren Ethylen homopolymerisiert, wobei ein Blend mindestens zwei verschiedener Polyethylene erhalten wird, die eine verschiedene Verzweigungsstruktur aufweisen.

Das Polymerisationsverfahren kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt das Verfahren in 10 flüssiger Phase. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel werden bevorzugt inerte organische Verbindungen eingesetzt. Besonders

bevorzugt inerte organische verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische eingesetzt. Besonders geeignet sind Toluol, Kylole sowie gesättigte aliphatische C_{10} - C_{30} -Kohlenwasserstoffe.

15 Das Verfahren kann auch in überkritischen Medien durchgeführt werden.

Das Polymerisationsverfahren wird im Temperaturbereich von -100 bis 300°C, bevorzugt 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 25 bis 20 150°C durchgeführt. Das Verfahren wird im Druckbereich von 1 bis 300 atm, bevorzugt 1 bis 100 atm, besonders bevorzugt 3 bis 30 atm durchgeführt. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig erfolgen.

- 25 Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen, z.B.
 Temperatur, Zusatz von Kettenüberträgern wie z.B. Wasserstoff,
 Monomerkonzentrationen, sowie die Katalysatorkonzentration können
 Molekulargewichtsverteilungen, Verzweigungsgrad und sonstige Eigenschaften der gebildeten Polymeren gesteuert werden. Über die
- 30 Konzentration der Monomere kann der Verzweigungsgrad der Polymere gesteuert werden. Die Umsetzung kann auch in zwei oder mehreren in Kaskade geschalteten Reaktoren erfolgen. Durch Zuführen der Katalysatorkomponenten in die einzelnen Reaktoren kann das Verhältnis der beiden Katalysatoren geändert werden.

Die Produktivität jeder einzelnen Übergangsmetallkomponente liegt vorzugsweise oberhalb von 2.800 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h), besonders bevorzugt oberhalb von 15.000 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h).

Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eignet sich zur Herstellung von Reaktorblends zweier oder mehrerer Polymere, welche vorteilhafte Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften besitzen. Die zahlenmittleren Molmassen der einzelnen Polymerfrak-

45 tionen liegen bevorzugt im Bereich von 11 bis 10.000 kg/mol, besonders bevorzugt 20 bis 1.000 kg/mol. Das molare Verhältnis der Anteile der frühen Übergangsmetallkomponente(n) zur späten Über-

gangsmetallkomponente(n) kann im Bereich von 0,1:99,9 bis 99,9:0,1 liegen, bevorzugt 1:30 bis 1:1. Das Verhältnis der Anteile der durch den frühen und der durch den späten Übergangsmetallkatalysator gebildeten Polymere kann im Bereich von

5 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 liegen, bevorzugt 10 : 90 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 50 : 1.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders geeignet zur Homopolymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier 10 oder mehrerer Polymere, von denen mindestens eines die folgende Verzweigungsstruktur aufweist: Es enthält mindestens 10 Verzweigungen je 1000 Kohlenstoffatomen, und je 100 Methylverzweigungen sind mindestens zwei Ethyl-, mindestens eine Butyl- und eins bis fünfzig Amyl- oder höhere Verzweigungen enthalten.

15

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders bevorzugt geeignet zur Polymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier oder mehrerer Polymere, von denen mindestens eines die folgende Verzweigungsstruktur aufweist: Es enthält mindestens 30 Verzweigungen je 1000 Kohlenstoffatomen, und je 100 Methylver-

zweigungen sind mindestens vier Ethyl-, mindestens zwei Butylund zwei bis dreißig Amyl- oder höhere Verzweigungen enthalten.

Insbesondere kann ein Reaktorblend zweier Polyethylene erhalten 25 werden, von denen vorzugsweise eines einen Verzweigungsgrad von > 10 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatome, vorzugsweise > 20 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt > 40 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatomen enthält.

- 30 Die Herstellung des Polymer-Blends bereits im Reaktor, verringert den Energieverbrauch, erfordert keine nachträglichen Blend-Prozesse und ermöglicht eine einfache Kontrolle der Molekulargewichtsverteilungen, und der Molekulargewichtsfraktionen der verschiedenen Polymere. Zudem kann eine gute Durchmischung der
- 35 Polymere erreicht werden. Die Herstellung eines Blends zweier oder mehrerer Polymere von unterschiedlichem Verzweigungsgrad aus Ethylen ohne Zusatz eines Comonomers verringert die Kosten der eingesetzten Olefine, sowie die Anlagen- und sonstigen Kosten zur Bereitstellung des Comonomers.

40

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

45 In einem 11-Stahlautoklaven mit Heiz/Kühlmantel und mechanischem Rührer wurde eine Lösung von 2.2 mg [{(2,6- i Pr₂C₆H₃)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6- i Pr₂C₆H₃)}NiBr₂] in 600 ml Toluol vorgelegt. Die

Lösung wurde durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt. Sodann wurde der Reaktor entspannt, und eine Lösung von 0,05 mg Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 10 ml einer 10 %igen toluolischen Methylalumoxan-Lösung zugegeben. Der Auto-

- 5 klav wurde verschlossen, und ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt. Der Autoklav wurde auf 50°C temperiert. Nach 15 min wurde die Reaktion durch Ablassen des Ethylens und Zerstörung des Katalysators mit iso-Propanol unterbrochen.
- 10 Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde in 1 1 HCl-saures Methanol gegossen. Das erhaltene Polymerprodukt wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 33,4 g Polymer erhalten.

1H-NMR (1,2 - $C_6D_4Cl_2$: 120 °C): 21 Verzweigungen/1000 Kohlenstoff-15 atome

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit 0,28 mg der Nickelverbindung und 20 0,175 mg Cp₂ZrCl₂. Die Polymerisation wurde bei 40°C durchgeführt und nach einer halben Stunde abgebrochen. Es wurden 5,8 g Polymer erhalten.

1H-NMR (1,2 - $C_6D_4Cl_2$: 120 °C): 12 Verzweigungen/1000 Kohlenstoff-25 atome.

30

35

40

Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.

10

- 2. Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die frühe Übergangsmetallkomponente eine Ziegler-Katalysatorkomponente und/oder eine Metallocenkatalysatorkomponente ist.
- 15 3. Katalysatorkomponente gemäß Anspruch 1 oder 2, worin jede der Übergangsmetallkomponenten eine Produktivität aufweiset, die größer ist als 2800 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h).
- Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere Aktivatoren.
- Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere
 Träger.
 - 6. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

30

- 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin Ethylen polymerisiert wird.
- Polyolefin, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7.

35

9. Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Jonal Application No
PCT/EP 98/00857

			PCT/EP 98/00857
ÎPC	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 6 C08F10/02 C08F4/70		
·			
Accordin	ng to International Patent Classification (IPC) or to both nationa	classification and IPC	
	LDS SEARCHED n documentation searched (classification system followed by cl	and the state of t	
IPC (6 COSF	assincation symbols)	
<u> </u>			
Docume	ntation searched other than minimumdocumentation to the exte	ent that such documents are included	f in the fields searched
Electronia	c data base consulted during the international search (name of	data base and, where practical sea	arch terms wood
		p. dologi, ada	ical terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category		I the migrant page.	
	The state of the s	The relevant passages	Relevant to claim No.
X	DENGER C ET AL: "SIMULTANEOL	าร	1,2,4-9
	OLIGOMERIZATION AND POLYMERIZ	ZATION OF	1,2,4-9
	MAKROMOLEKULARE CHEMIE RAPTE)	
	COMMUNICATIONS, vol. 12, no. 12, 1 December 1		
	pages by/-/01, xp000244213	.991,	
	see the whole document		
X	DATABASE WPI	•	1,242
	Section Ch, Week 9413		1,2,4-9
	Derwent Publications Ltd., Lo Class A17, AN 94-107675	ndon, GB;	
	XP002041261	• >	•
	& SU 1 455 650 A (KRENTSEL B see abstract	A) .	
		-/	
X Furth	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family membe	ers are listed in annex.
Special cal	tegories of cited documents :		
A" docume	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance		after the international filing date conflict with the application but
earlier d	locument but published on or after the international	invention	rinciple or theory underlying the
documer which is	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular rela cannot be considered no involve an inventive aten	evance; the claimed invention vel or cannot be considered to when the document is taken alone
O" docume	nt referring to an oral disclosure use exhibition or	Carnot be considered to	evance, the claimed Invention
" documer	nt published prior to the international filling data had		throws an inventive step when the thing one or more other such docubering obvious to a person skilled
	an the priority date claimed	"&" document member of the s	ame patent family
		Date of mailing of the inter	national search report
18	3 June 1998	26/06/1998	
me and ma	alling address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,		į
	Fax: (+31-70) 340-3016	Gamb, V	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intl. Ional Application No PCT/EP 98/00857

C (Continu	Allery DOCUMENTS CONCIDENCE TO SERVICE	PCT/EP 98/00857
Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
		Theorem to Claim 140.
Χ .	EP 0 114 434 A (STAMICARBON) 1 August 1984	1,2,4, 6-9
	see page 3, line 17 - page 4, line 6 siehe Beispiele 1-4 und Tabelle seite 11	
X	KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH NOBLE METAL (RU, RH, PD) COMPOUNDS ACTIVATED BY ALKYLALUMINIUM OR ALKYLTITANIUM COMPOUNDS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS,	1,2,5-9
	vol. 11, no. 6, 1 June 1990, pages 285-291, XP000141771	
A	see page 285 - page 287 see Table 1 : example 4,9,16,20	3
X	US 3 725 379 A (GAETH R) 3 April 1973 see claim 1; example 1	1,4,6-9
X	EP 0 009 160 A (DOW CHEMICAL CO) 2 April 1980 see abstract; example 1	1,2,4, 6-9
Р,Х	WO 97 48735 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24 December 1997 see abstract see claim 1 see Table I page 27, Table II page 28 example S-6 - S-9, page 29 Paragraph 2 and Tapble V page 33	1,2,4-9
A	example P2-1 - P2-7 see page 41, line 11 - page 43, line 3, Table XIII page 49	3
P,X	EP 0 768 319 A (NIPPON OIL CO LTD) 16 April 1997 see claim 1 see example 1 page 16 and example 10 page 21	1,2,4-9
		·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 98/00857

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ΕP	0114434	114434 A 01-08-1984		NL 8204876 A JP 59166512 A	16-07-1984 19-09-1984
US	3725379	Α	03-04-1973	NONE	************
ΕP	0009160	A	02-04-1980	US 4243785 A US 4198315 A AU 527557 B AU 5042379 A CA 1132125 A JP 55036300 A	06-01-1981 15-04-1980 10-03-1983 13-03-1980 21-09-1982 13-03-1980
WO	9748735	Α .	24-12-1997	AU 3312697 A	07-01-1998
EP	0768319	A	16-04-1997	CA 2186698 A JP 9151210 A JP 9151204 A	30-03-1997 10-06-1997 10-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Im tionales Aktenzeichen PCT/EP 98/00857

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMEI DINGSGEGENSTANDES		TOTAL! 9	6/0065/
IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F10/02 C08F4/70		,	
Nach der	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationaler	Mary Miles		
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE	Klassifikation und der IPK		
Recherchi	ierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationss	vmbole)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
IPK 6	C08F	, ,		
Recherchi	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunge	n. soweit diese unter die reché	rehierten Gebiete	4-11-
1	•	.,	Chailen Gener	talien
<u> </u>		•		
Während o	ter internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenban	nk (Name der Datenbank und	evtl. verwendete	Suchhaaritte)
				odcinoadia:a)
		,		
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	gabe der in Betracht kommend	len Teile	Betr. Anspruch Nr.
				Seir. Ansprüch Nr.
X	DENGER C ET AL: "SIMULTANEOUS	•		1 2 4 0
	OLIGOMERIZATION AND POLYMERIZAT	ION OF		1,2,4-9
	ETHYLENE"	•		
	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS.			
	Bd. 12, Nr. 12, 1 Dezember 1991			
	Seiten 697-701, XP000244213	,		
ĺ	siehe das ganze Dokument			
x	DATABASE WPI			
]	Section Ch, Week 9413			1,2,4-9
1	Derwent Publications Ltd., London	on. GB:		
į	Class A1/, AN 94-107675	···, ·,		
į	XP002041261 & SU 1_455 650 A (KRENTSEL B A)			
	siehe Zusammenfassung			
- 1				
ļ		-/		
1		•		
		X Siehe Anhang Pate	entfamilie	
Besondere i	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung	, die nach demir	ternationalen Anmeldedatum
abol me	lichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, ht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung night kotlidir	on veroneillicht A	vorden ist und mit der
	okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen edatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	enden Prinzips o	der der ihr zugrundeliegenden
	ichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Berherbarbarbt geer zu der		sonderer Bedeutu ser Veröffentlich	ing; die beanspruchte Erfindung ung nicht als neu oder auf
	im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von hee	perunend petract	ntet werden
O" Veröffenti	Chung, die sich auf eine mündliche Offenberge	werden, wenn die Veröf	fentilchung mit sie	Delatiena Detrachtet
" Veröffentli	ichung die vor dem internationalen Anmalda det	Veröffentlichungen diese diese Verbindung für ein	er Kategorie in Ve	Prindung gebracht wird und
20111 200	rispresitent i frontatsdatum veromentilicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mito	lied derselbenP	atentfamilie ist
atum des Ab	schlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Inter	rnationalen Rech	erchenberichts
18.	Juni 1998	25/05/1000		
		26/06/1998	S	
e uiti F08	tanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bedien	steter	
	Tel. (+31-70) 340-2040. Tx: 31 651 eno el			
	Fax: (+31-70) 340-3016	Gamb, V		

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .donales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00857

C.(Fortsetz	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	98/0085/
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 114 434 A (STAMICARBON) 1.August 1984	1,2,4,
	siehe Seite 3, Zeile 17 - Seite 4, Zeile 6 siehe Beispiele 1-4 und Tabelle seite 11	
X	KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH NOBLE METAL (RU, RH, PD) COMPOUNDS ACTIVATED BY ALKYLALUMINIUM OR ALKYLTITANIUM COMPOUNDS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 11, Nr. 6, 1.Juni 1990, Seiten 285-291, XP000141771	1,2,5-9
Α.	siehe Seite 285 - Seite 287 siehe Tabelle 1 : beispiele 4,9,16,20	3
X	US 3 725 379 A (GAETH R) 3.April 1973 siehe Anspruch 1; Beispiel 1	1,4,6-9
X	EP 0 009 160 A (DOW CHEMICAL CO) 2.April 1980 siehe Zusammenfassung; Beispiel 1	1,2,4, 6-9
P,X	WO 97 48735 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24.Dezember 1997 siehe Zusammenfassung siehe Anspruch 1 siehe Tabelle I seite 27, Tabelle II seite 28 beispiele S-6 - S-9, seite 29 Absatz 2 und Tabelle V seite 33 beispiele P2-1 - P2-7	1,2,4-9
1	siehe Seite 41, Zeile 11 - Seite 43, Zeile 3, Tabelle XIII seite 49	3
P,X	EP 0 768 319 A (NIPPON OIL CO LTD) 16.April 1997 siehe Anspruch 1 siehe beispiel 1 seite 16 und beispiel 10 seite 21	1,2,4-9
		·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inte. inales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00857

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP	0114434	Α	01-08-1984	NL JP	8204876 A 59166512 A	16-07-1984 19-09-1984
US	3725379	Α	03-04-1973	KEINE		
EP	0009160	Α	02-04-1980	US US AU AU CA JP	4243785 A 4198315 A 527557 B 5042379 A 1132125 A 55036300 A	06-01-1981 15-04-1980 10-03-1983 13-03-1980 21-09-1982 13-03-1980
WO	9748735	Α	24-12-1997	AU	3312697 A	07-01-1998
EP	0768319	Α	16 -04 -1997	CA JP JP	2186698 A 9151210 A 9151204 A	30-03-1997 10-06-1997 10-06-1997